Lane Medical Library

Ueber die Löslichkeit des metallischen Quecksilbers in verschiedenen Flüssigkeiten des menschlichen Organismus.

Inaugural-Dissertation

verfasst und der

hohen medicinischen Facultät

der

K. Bayer. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der Doctorwürde

in der

Medicin, Chirurgie und Geburtshilfe

vorgelegt von

W. Braunwart,

cand. med.

aus **Würzburg.**

Würzburg.
Anton Boegler'sche Buchdruckerei
1898.

Referent: Herr Professor Dr. Kunkel.

Seiner teuren Mutter

und dem Andenken

seines unvergesslichen Vaters

gewidmet.

Vergiftungen mit Quecksilber spielen in der Geschichte der Medizin seit Jahrhunderten eine grosse Rolle. Auf der einen Seite ist es die Verwendung zu Heilzwecken, auf der anderen der vielfache technische Gebrauch (zum Feuervergolden, zum Spiegelbelegen, zur Bereitung von Amalgamen, Einfüllung in Luftpumpen: »Glühlampen«, Verwendung in chemischen Fabriken und die Beschäftigung in Quecksilberbergwerken) die den äusseren Anlass zur Aufnahme von Quecksilber in den menschlichen Organismus darbieten.

In der Geschichte der Heilkunde ist besonders die Periode durch das Vorkommen der schrecklichsten Formen von Quecksilbervergiftungen gekennzeichnet, in der die Syphilis zuerst schwer endemisch in Europa auftrat und Quecksilber in rücksichtslosester Weise ohne Kenntnis seiner giftigen Eigenschaften als Heilmittel verwendet wurde. Die Reaktion gegen das Heilmittel blieb nicht aus, hat es doch eine Schule gegeben, die überhaupt die Existenz der tertiären Syphilis mit ihren unheilvollen Krankheitsbildern leugnete und letztere als Ausdruck von Quecksilberintoxikation auffasste.

Auf der anderen Seite ist die technische Verwendung immerfort und noch heute die Ursache zahlreicher Vergiftungsfälle. Es ist bekannt, dass in den spanischen Quecksilberbergwerken kein Arbeiter durch etliche Mo-

nate eingestellt ist, ohne nicht an den Folgen chronischer Quecksilberintoxikation zu leiden.

Beispielsweise entnimmt das bekannte Buch von KUSSMAUL über den Merkurialismus sein Beobachtungsmaterial lediglich den Spiegelarbeitern.

Die heutzutage verwendeten Quecksilberpräparate kann man in zwei Gruppen teilen, in die der Quecksilbersalze und in die des regulinischen Quecksilbers.

Als Präparate der ersten Gruppe kommen in Betracht der Calomel, das Sublimat, der weisse und gelbe Präcipitat, das Hydrargyrum salicylicum und das Hydrargyrum formamidatum.

Von grösserer Wichtigkeit ist das regulinische Quecksilber und zwar in der Form der grauen Salbe, daneben auch als oleum cineseum oder in England als BLOND'sche Pillen verabreicht.

Die merkwürdigste Einzelthatsache aus der grossen Zahl von Beobachtungen über Quecksilbervergiftung ist die, dass die Quecksilbersalzverbindungen so gut wie das regulinische Quecksilber Intoxikation veranlassen.

Es gilt das Quecksilber als Edelmetall d. h. als sehr schwer von anderen chemischen Elementen, besonders auch von Sauerstoff angreifbar. Andererseits muss das metallische Quecksilber gelöst werden: denn Leute, die sich nur den Dämpfen des metallischen Quecksilbers aussetzen, erkranken an Merkurialismus, scheiden Quecksilber gelöst im Harn aus; das Quecksilber muss also in den Organismus aufgenommen und in lösliche Verbindung übergeführt worden sein[1]).

[1]) Litteratur s. Voit: »Ueber die Aufnahme des Quecksilbers und seiner Verbindungen in den Körper«. Ferner Fürbringer: »Zur localen Wirkung des Calomels bei Syphilis« und Fleischer: »Ueber die Veränderung verschiedener Quecksilberverbindungen im tierischen Organismus«.

Die Lösung des Quecksilbers, das als graue Salbe in die Haut eingerieben wird, ist in gewisser Beziehung unserem chemischen Verständnis näher gerückt. Es ist experimentell nachgewiesen, dass das in Form von feinsten Kügelchen in die Haarbälge eingedrungene Quecksilber dortselbst langsam angegriffen wird: Die Kügelchen sehen wie angefressen aus, werden kleiner und verschwinden schliesslich.

Man nimmt an, dass sie langsam durch den Luftsauerstoff oxydiert und dann an die fetten Säuren, die von den Talgdrüsen geliefert werden, gebunden werden.

Gar nicht klar dagegen ist der Vorgang, bei dem das Quecksilber, das als Dampf in den Körper gelangt, löslich gemacht wird. Auf alle Fälle ist es schon schwer einzusehen, wie das metallische Quecksilber im Körper festgehalten werden soll; es ist ja undenkbar, dass etwa der Quecksilberdampf als solcher durch die tierischen Schleimhäute hindurch ins Blut gelange. Wir müssen uns vorstellen, dass der Quecksilberdampf in den obersten Atmungswegen zu metallischen Tröpfchen coërciert wird und dass dann diese Tröpfchen vom Sauerstoff oxydiert werden; erst dann kann die entstehende Salzverbindung aufgesaugt und dem allgemeinen Kreislauf zugeführt werden.

Die nächste Schwierigkeit ist die, wie man sich die Coërcierung des Quecksilberdampfes in den oberen Atmungswegen vorstellen soll. Die Luft wird ja im Körper allemal wärmer, als sie eingeatmet wird: es ist schwer, sich darüber klar zu werden, wie überhaupt die Ausscheidung von Quecksilbertröpfchen vor sich geht.

Zur Kenntnis, wie sich der zweite Vorgang abspielt, suchen die nachfolgenden Versuche beizutragen. Es handelt sich dabei um die Klarstellung der Einzelheiten, wie metallisches Quecksilber durch die einfachsten che-

mischen Agentien, die wir auf den Schleimhäuten als wirksam annehmen dürfen, in Lösung übergeführt wird.

Als solche chemische Agentien benutzte ich: destilliertes Wasser, Brunnenwasser, kohlensaures Wasser, 0,6 %; 1 %, 2 % Kochsalzlösung, 1,2 ‰ Salzsäurelösung, etwas verdünnte Milchsäure, Buttersäure, Essigsäure, 0,5 % Harnstofflösung und 0,1 ‰ Eiweisslösung.

Die Arbeit wurde eingeleitet mit der Prüfung auf Feinheit der Quecksilberreaktion, wobei Herr Dr. Faulhaber (derzeitiger Assistent am pharmakologischen Institut) die Freundlichkeit hatte, einen Controllversuch anzustellen.

I. Versuch.

Von einer 1 ‰ Sublimat-Kochsalzlösung, die mittelst einer Angerer'schen Pastille hergestellt wurde, wurden genommen:

1. 5 ccm, welche 0,005 g Sublimat enthielten.
2. 1 ccm, welcher 0,001 g Sublimat enthält.

Die beiden wurden mit destilliertem Wasser verdünnt, etwas Messingwolle zugegeben, öfters umgeschüttelt und 36 Stunden stehen gelassen.

Nach 36 Stunden zeigte sich die Messingwolle in 1 stark amalgamiert, während an 2 von Amalgamation nichts zu bemerken war.

Nun wurde zwecks Prüfung der Reaktion folgendes Verfahren eingeschlagen;

Die Messingwolle wurde der Sublimatlösung entnommen, mit destilliertem Wasser sorgfältig gewaschen, mit Alkohol und Aether gereinigt, zwischen Filtrierpapier getrocknet und in eine schwer schmelzbare Glasröhre gebracht, die am zugeschmolzenen Ende mässig erhitzt wird. Das Quecksilber, das die Messingwolle amalgamiert hatte, verflüchtigt sich nun und setzt sich am

kälteren Teil der Röhre in Form eines Ringes ab. Beim Einblasen von einer Spur Joddampf und Erwärmen bildet sich ein rotgelber Ring von Quecksilberjodid, womit der sichere Nachweis von Quecksilber erbracht ist. Diese Reaktion ist viel sicherer und feiner als die von Vorr benutzte Methode, das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff niederzuschlagen. Ich habe erstere auf ihre Feinheit geprüft und gefunden, dass sich 0,001 g Sublimat noch mit evidenter Sicherheit nachweisen lässt.

Die Quecksilberreaktion fiel folgendermassen aus:

Die Lösung, die 0,005 g Sublimat enthielt, ergab einen ausserordentlich starken roten Ring und auch bei 2 (0,001 g Sublimat), war der rote Ring sehr deutlich sichtbar.

Kontrollversuch des Herrn Dr. Faulhaber:

Es wurden, wie vorhin verwendet:

1. 0,005 g Sublimat.
2. 0,001 g Sublimat.

Bei 1 trat nach mehreren Stunden und öfterem Umschütteln deutliche Amalgamierung und starke Reaktion, bei 2 nach öfterem Umschütteln am nächsten Tag noch eben sichtbare Amalgamierung, jedoch deutliche Reaktion auf.

Somit war die Prüfung auf Feinheit der Reaktion in beiden Fällen übereinstimmend positiv ausgefallen, die Methode war also mit grösster Wahrscheinlichkeit verlässig und ich ging nun an meine eigentliche Aufgabe.

II. Versuch.

Mittelst einer Quecksilberpipette, die einen Tropfen Quecksilber im Gewichte von 0,6257 g fasste, wurde in 8 Proberöhrchen die gleiche geringe Menge Quecksilber verteilt; in jedes Röhrchen wurden nun ungefähr 10 ccm folgender Flüssigkeiten gegeben:

1. H_2O (aqua destillata)
2. 0,6 % Kochsalzlösung
3. 1 % „
4. 2 % „
5. 1,2 ‰ Salzsäurelösung
6. verdünnte Milchsäure
7. „ Buttersäure
8. „ Essigsäure.

Diese Flüssigkeiten wurden mehrere Tage des öfteren umgeschüttelt; nach 48 Stunden wurde mit einer Pipette die überstehende Flüssigkeit äusserst vorsichtig in neue Röhrchen übergeführt, Messingwolle zugegeben, längere Zeit geschüttelt und stehen gelassen.

Nach 2 Tagen zeigte sich die Messingwolle bei:

1. H_2O nicht amalgamiert[1]).
2. 0,6 % Na Cl-Lösung anscheinend etwas amalgamiert.
3. 1 % Na Cl-Lösung anscheinend stärker amalgamiert.
4. 2 % Na Cl-Lösung anscheinend noch stärker amalgamiert.
5. 1,2‰ H Cl-Lösung
6. Milchsäure
7. Buttersäure
8. Essigsäure

anscheinend nicht verändert.

Nun wurde, nachdem die Messingwolle wie beim Versuch I behandelt worden war, die Probe auf Queck-

[1]) Wenn, wie dies bei No. 1 meines Versuches und No. 2 des Controllversuches der Fall ist, der Ausfall der Reaktion mit der Amalgamierung anscheinend im Widerspruche steht, so ist dies so zu erklären, dass die Amalgamierung für's Auge nur nicht so offen zu Tage trat, die Kügelchen brauchten ja nur etwas tiefer in die Messingwolle eingedrungen zu sein.

silber in der schon erwähnten Weise vorgenommen und fiel folgendermassen aus:

1. H_2O deutlich positiv.
2. 0,6 % Na Cl sehr undeutlich.
3. 1% Na Cl undeutlich.
4. 2 % Na Cl deutlich.
5. 1,2 ‰ H Cl sehr deutlich.
6. Milchsäure: negativ.
7. Buttersäure: deutlich.
8. Essigsäure: undeutlich.

Der von Herrn Dr. FAULHABER angestellte Controllversuch lieferte folgende Resultate;

Die Messingwolle war bei

2. 0,6 % Na Cl-Lösung nicht amalgamiert immerhin aber etwas verfärbt.
5. 1,2 ‰ H Cl-Lösung gering amalg. } nur eine Spur
6. Milchsäure „ „ } von Amal-
7. Buttersäure „ „ } gamierung
8. Essigsäure „ „ } nachweisbar.

Auf Quecksilber reagiert:

2. 0,6 % Na Cl-Lösung deutlich.
5. 1,2 ‰ H Cl-Lösung deutlich.
6. Milchsäure negativ.
7. Buttersäure undeutlich (nur eine Spur von HgJ_2).
8. Essigsäure sehr deutlich.

Der Controllversuch fiel somit mit meinem Versuche übereinstimmend aus, mit Ausnahme der physiologischen Kochsalzlösung und der Essigsäure.

Der Versuch, der nun angesetzt wurde, sollte mit

[1]) Hinsichtlich der quantitativen Untersuchung will ich gleich an dieser Stelle vorwegnehmen, dass die bei der Wägung erlangten Werte überaus gering sind, dass sie aber immerhin die Löslichkeit des Quecksilbers beweisen; das Hauptgewicht wurde natürlich auf den Ausfall der Reaktion gelegt.

der qualitativen Probe auch die quantitative Untersuchung[1]) des Quecksilbers verbinden.

III. Versuch.

Es wurden je 10 ccm

1. Milchsäurelösung,
2. Brunnenwasser[2]),
3. Kohlensaures Wasser,
4. Buttersäurelösung,
5. 1,2 ‰ Salzsäurelösung,
6. 0,6 % Kochsalzlösung

je mit einem Tropfen Quecksilber (von 0,6257 g) versetzt, in fest zugepfropften Glasröhrchen im Schüttelapparat 6 Stunden geschüttelt, dann absitzen lassen, der grösste Teil der überstehenden Flüssigkeit mit einer Pipette sorgfältig abgesaugt und durch doppeltes Filter filtriert. Man konnte nun sicher sein, dass auch nicht eine Spur metallischen Quecksilbers in der erhaltenen Flüssigkeit vorhanden war. Diese letztere wurde nun mit einer Spur Salzsäure angesäuert, hierauf erst Messingwolle zugesetzt und zusammen mit der Flüssigkeit nochmals 8 Stunden geschüttelt.

Es zeigte sich die Messingwolle nach diesem Prozess bei:

1. (Milchsäure) deutlich amalgamiert.
2. (Brunnenwasser) anscheinend nicht amalgamiert.
3. Bei CO_2 Wasser war die glänzende Farbe der Messingwolle verschwunden, von Amalgamation war jedoch nichts zu sehen; die überstehende Flüssigkeit zeigte leichte Trübung.
4. (Bei Buttersäure) trat ausserordentlich starke Amalgamierung auf, die Messingwolle war fast silberweiss.

[1]) Siehe Anmerkung auf vorhergehender Seite.

[2]) In Würzburg sehr reich an kohlensaurem Kalk.

5. (1,2 ‰ H Cl-Lösung) war die Messingwolle angegriffen und hatte Kupferfarbe; die überstehende Flüssigkeit war durch einen weissen Niederschlag (Kalomel?) stark getrübt.
6. (0,6 % Na Cl-Lösung) anscheinend nicht amalgamiert, doch hatte die Messingwolle ihren Glanz verloren.

2., 3. und 6. (Brunnenwasser, CO_2-Wasser, 0,6 % Na Cl-Lösung) wurden nur der qualitativen Probe unterworfen, da eine deutliche Amalgamierung nicht erfolgt war, das Quecksilber also voraussichtlich in so geringer Menge gelöst war, dass eine Wägung nicht ausführbar war.

Die Reaktion fiel aus bei:

2. (Brunnenwasser) nicht sehr deutlich, doch unzweifelhaft positiv.
3. (CO_2-Wasser) deutlich.
6. (0,6 % Na Cl) überaus deutlich.

Die 1,2 ‰ H Cl-Lösung (5) wurde auf Quecksilber überhaupt nicht untersucht, da die Messingwolle durch die Säure sehr stark angegriffen war, so zwar, dass sie Kupferfarbe aufwies.

1. und 4. endlich (Milchsäure und Buttersäure) wo die Messingwollepfröpfchen deutliche Amalgamation zeigten, wurden quantitativ untersucht.

Es wurde zu diesem Zwecke die Messingwolle mit Alkohol und Aether gewaschen, in Filtrierpapier getrocknet und in eine gut gereinigte, unten zugeschmolzene Röhre gebracht. Am zugeschmolzenen Ende mässig erhitzt, wird Quecksilber bis in die Nähe des offenen Endes vorgetrieben, was wie schon beschrieben wurde, durch einen undeutlichen Ring erkennbar wird. Die Glasröhre wird nun etwa 1 cm vom Quecksilberring entfernt abgesprengt, so dass eine beiderseits offene Röhre entsteht. Dieses Bruchstück wird mit Alkohol

und Aether gereinigt und mehrere Stunden in den Exsiccator gelegt, wobei man nicht vergessen darf, dass von nun ab die Röhre nur noch mit der Pincette anzufassen ist. So vorbereitet wird sie auf der analytischen Wage gewogen, dann über dem Bunsenbrenner erhitzt, (d. h. das Quecksilber vertrieben) im Exsiccator erkalten lassen und einer zweiten Wägung unterzogen. Die Differenz der beiden Gewichte zeigt die Tara des vertriebenen Quecksilbers an. Einfügen will ich hier noch, dass es sich von selbst verbietet, das Quecksilber als Jodid zu wiegen, wie man vielleicht denken könnte, da man erstlich nicht weiss, ob alles Quecksilber in Jodid verwandelt ist, und da zweitens überschüssiger Joddampf sich ebenfalls in der erkalteten Röhre kondensieren und festsetzen kann. Das Quecksilber ist also nach obiger Methode direkt zu wägen.

Das Resultat der Wägung war:

1. Milchsäure (wenig deutlicher Quecksilberring).

Tara der Röhre + Hg = 2,5146 g
„ „ „ — Hg = 2,5144 g
Tara des Hg = 0,0002 g

Es hatten sich also in der Milchsäure $^2/_{10}$ mg Hg gelöst.

4. Buttersäure (wies deutlicheren Quecksilberring auf).

Tara der Röhre + Hg = 2,4011 g
„ „ „ — Hg = 2,4010 g
Tara des Hg = 0,0001 g

Somit hatte sich in der Buttersäure $^1/_{10}$ mg Hg gelöst.

Bei der Ausführung des Versuches III ergaben sich nun verschiedene Mängel der Methode, die erst beseitigt werden mussten, sollte ein neuer Versuch brauchbare Resultate liefern. Vor allen Dingen erwies sich die Messingwolle als für unsere Zwecke ungeeignet, da die verschiedenen Säuren auch in der angewandten äusserst

geringen Concentration die Messingwolle mehr oder minder angriffen und so das Amalgam lösten. Es wurde deshalb, um diese unangenehme Eigenschaft zu paralysieren, die Flüssigkeit, bevor sie mit Messingwolle auf vorhandenes gelöstes Quecksilber geprüft werden sollte, sorgfältig mit Ammoniak neutralisiert.

Mit Einhaltung dieser Vorsichtsmassregel wurde ein neuer Versuch angesetzt.

IV. Versuch.

Es wurde Calomel in den Bereich der Untersuchung gezogen. Um einen absolut sublimatfreien Calomel herzustellen, wurde dergestalt verfahren, dass Calomel (vapore paratum) in einem kleinen Reagenzglas mit ag. destillata kräftig geschüttelt wurde, um beigemischte Sublimatspuren in Lösung zu bringen. Hierauf wurde absitzen lassen, das überstehende Wasser abgegossen und vorbeschriebene Manipulation 3mal wiederholt. Nach dem vierten Abgiessen konnte das Calomel als sicher sublimatfrei angesehen werden.

Es wurden wieder je 0,6257 g Quecksilber zugegeben.

1. CO_2 — Wasser,
2. 0,5 % Harnstofflösung,
3. 1,2 ‰ Salzsäurelösung,
4. 0,6 % Kochsalzlösung.

Gleiche Mengen Calomel wurden zugesetzt.:

5. 0,5 % Harnstofflösung,
6. 0,6 % Kochsalzlösung.

Diese Flüssigkeiten wurden im Schüttelapparat 8 Stunden geschüttelt, absitzen lassen, die überstehende Flüssigkeit mit einer Pipette abgesaugt und filtriert, dann wurde das Eingangs des Versuches berührte Verfahren beobachtet; nun erst Messingwolle zugesetzt und wieder 8 Stunden geschüttelt.

Es war die Messingwolle nach dieser Zeit in:

1. (CO_2 — Wasser) amalgamiert.
2. (0,5 % Harnstofflösung) anscheinend nicht amalgamiert.
3. (1,2 ‰ H Cl-Lösung) angegriffen und trotz Neutralisation war etwas Kupferoxydul ausgefallen.
4. (0,6 % Na Cl-Lösung) anscheinend etwas amalgamiert.
5. (0,5 % Harnstofflösung) glänzend (also nicht amalgamiert.)
6. (0,6 % Na Cl-Lösung) angegriffen, (jedoch anscheinend nicht amalgamiert.)

Reaction.

1. ($C O_2$ — Wasser) ganz ausserordentlich deutliche Rotfärbung.
2. (Harnstofflösung) negativer Ausfall der Reaction.
3. (H Cl-Lösung) sehr deutliche Rotfärbung.
4. (Na Cl-Lösung) sehr deutliche Rotfärbung.
5. (Harnstofflösung) nicht sehr deutliche Reaction.
6. (Na Cl-Lösung) sehr deutliche Reaction.

Die quantitative Untersuchung war bei 2, 3, 4, 5 und 6 nicht angebracht, weil die Amalgamierung der Messingwolle zum Teil überaus gering war oder gar überhaupt fehlte. Bei 1 ($C 0_2$ — Wasser) dagegen führte der wider Erwarten überaus starke Ausfall der Reaction zu dem berechtigten Misstrauen, ob denn das verwendete $C 0_2$ — Wasser nicht irgend welche lösende Beimengungen enthalte. Die Prüfung ergab denn auch Anwesenheit von etwas Salzsäure und Schwefelsäure. Endlich scheiterte die quantitative Untersuchung auch bei 3 (1,2 ‰ H Cl-Lösung), indem hier trotz Neutralisation die Messingwolle angegriffen war. Davon abgesehen, hatte die Messingwolle einen weiteren Uebelstand. Erhitzte man nämlich die Messingwolle in der Glasröhre zu stark, so wurde das Zink des Messings durch den in der Röhre vorhandenen Luftsauerstoff

oxydiert und setzte sich als Zinkoxyd ebenfalls in Form eines Ringes am kälteren Teil der Röhre fest. Ein Versuch, der zur Klarstellung mit einem Knäuelchen absolut nicht amalgamierter Messingwolle angestellt wurde, ergab beim Erhitzen einen deutlichen Ring in der Röhre, welcher dem Quecksilberring ganz ähnlich war. Statt der Messingwolle musste man, sollte nicht die ganze Methode aufgegeben werden, ein anderes Material wählen. Als solches benutzten wir von nun ab chemisch reines Goldblech von 0,01 mm Dicke und 3 ccm Quadratinhalt. Dasselbe amalgamierte sich jedoch in Quecksilberlösungen nicht, wie unsere Versuche ergaben, wenn es nicht mit einem anderen Metall, als das wir chemisch reines Eisen verwendeten, in Contakt sich befindet. Von dem letzteren genügt ein kleinwinziges Spähnchen, um alles Quecksilber wenigstens aus dünnen Lösungen heraus an das Goldblech zu bringen, welches sodann infolge der Amalgamierung silberweiss wird. Wie viel Quecksilber von einer gemessenen Oberfläche Goldblechs im Maximum aufgenommen wird, das hängt nach unseren diesbezüglichen Versuchen ganz von der Dauer der Einwirkung, der Stärke, der Concentration und vielleicht noch von anderen Umständen ab. Thatsache ist, dass die aufgenommenen Mengen auf die gleiche Oberfläche berechnet unter den verschiedenen Bedingungen ganz verschieden gross ausfielen. Jedenfalls aber vermag, wie sich zeigte, eine Oberfläche von 1 qcm mindestens 0,001 g Quecksilber aufzunehmen, so dass also bei unseren Versuchen, wo Goldblechstückchen zur Verwendung gelangten, deren Oberfläche 4—6 qcm betrug, sicher alles Quecksilber, das sich gelöst hatte, an das Gold gehen konnte.

Die Prüfung dieser Methode mit Quecksilber-Lösung von genau bekanntem Gehalte lieferte sehr brauchbare Resultate, die hier folgen mögen.

V. Versuch.

Von einer Sublimatlösung von 0,1 : 500 wurden 5 ccm (= 0,001 g Sublimat) mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert und längere Zeit mit Goldblech (von etwa 4—6 qcm Oberfläche und einem winzigen Stückchen reinen Eisenblechs im Apparate geschüttelt. Es zeigte sich nach mehreren Stunden das Goldblech fast an seiner ganzen Oberfläche amalgamiert. Nun wurde es mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet, in eine absolut reine Röhre gebracht und das Quecksilber durch starkes Erhitzen ausgetrieben. Alles Quecksilber verflüchtigte sich nun, ohne dass man zu befürchten brauchte, dass das Gold sich oxydiere, und setzte sich an den kälteren Partieen der Röhre in Form eines Ringes fest; das Goldblech selbst wurde wieder ganz blank. Die Röhre wurde nun beiderseits etwa 1½ cm vom Ring entfernt abgeschnitten, gewogen und das Quecksilber ausgetrieben; dann wurde sie längere Zeit in den Exsiccator gelegt und nochmals gewogen, kurz es wurde wie bei den vorhergehenden quantitativen Untersuchungen mit Beobachtung der äussersten Vorsicht verfahren.

Tara der Röhre + Hg = 2,6507 g
„ „ „ — Hg = 2,6500 g

Tara des Hg = 0,0007 g

Dass aber die durch die quantitative Wägung erhaltene Quecksilbermenge der verwendeten Sublimatlösung entspricht, beweist folgende Proportion:

$$Hg : Hg\,Cl_2 = 200 : 271 \text{ oder}$$
$$0{,}0007 : x = 200 : 271$$
$$x = \frac{0{,}0007 \cdot 271}{200}$$
$$x = \frac{0{,}001897}{2} = 0{,}000948$$
$$Hg\,Cl^{\prime\prime} = 0{,}000948 \text{ abgerundet}$$
$$Hg\,Cl_2 = 0{,}001.$$

Der Controllversuch hatte gleiches Ergebnis:

Tara der Röhre + Hg = 2,6062 g
„ „ „ — Hg = 2,6055 g

Tara des Hg = 0,0007 g

Jetzt wurde zu einem nochmaligen Versuche geschritten.

VI. Versuch.

0,6257 g Quecksilber wurden gegeben in:

1. 0,2 % Harnstofflösung,
2. 1 : 10000 Eiweisslösung,
3. 0,6 % Na Cl-Lösung,
4. 1,2 ‰ H Cl-Lösung,
5. (selbstbereitetes, salzsäurefreies) CO_2-Wasser,
6. Milchsäure.

Von diesen angeführten Flüssigkeiten wurden je 10 ccm verwendet.

2 Tage wurde im Schüttelapparate geschüttelt, hierauf das Quecksilber absitzen lassen und die überstehende Flüssigkeit durch doppeltes Filter filtriert. In das sorgfältig aufgesammelte Filtrat wurde ein Stück (etwa 2 qcm) chemisch reinen Goldblechs von 0,01 mm Dicke zusammen mit einem Spahn Eisenblechs gegeben und mehrere Stunden geschüttelt.

Es trat auf bei:

1. (Harnstofflösung) Amalgamierung an einer winzigen Stelle.
2. (Eiweisslösung) ziemlich starke Amalgamierung.
3. (Na Cl-Lösung) Amalgamierung an mehreren Stellen.
4. (H Cl-Lösung) geringe Amalgamierung.
5. (CO_2-Wasser) Amalgamierung an einer Stelle.
6. (Milchsäure) wenig ausgeprägte Amalgamierung an einer Stelle.

Bei 1 und 6 wurde wegen der überaus geringen

Amalgamierung nur qualitativ geprüft, die Reaktion fiel in beiden Fällen positiv aus.

In 2, 3, 4 und 5 wurde Quecksilber quantitativ bestimmt.

Es war nachzuweisen in:

2. (Eiweisslösung)	0,0004 g Hg
Tara der Röhre + Hg	= 2,4725 g
„ „ „ — Hg	= 2,4721 g
Tara des Hg	= 0,0004 g
3. (Na Cl-Lösung)	0,0006 g Hg
Tara der Röhre + Hg	= 3,0390 g
„ „ „ — Hg	= 3,0384 g
Tara des Hg	= 0,0006 g
4. (H Cl-Lösung)	0,0003 g Hg
Tara der Röhre + Hg	= 2,7857 g
„ „ „ — Hg	= 2,7854 g
Tara des Hg	= 0,0003 g
5. ($C O_2$-Wasser)	0,0005 g Hg
Tara der Röhre + Hg	= 2,3650 g
„ „ „ — Hg	= 2,3645 g
Tara des Hg	= 0,0005 g

Durch die vorstehenden Versuchsergebnisse ist ganz bestimmt der Beweis geliefert, dass metallisches Quecksilber unter verschiedenen chemischen Aussenbedingungen (wie sie im Organismus genugsam geboten sind) in Lösung übergeführt wird. Schon destilliertes Wasser löst bei Gegenwart von Luftsauerstoff das Quecksilber auf, das Quecksilber-Oxyd ist aber etwas in Wasser löslich etwa im Verhältnis 1 : 30000, auch die Schmeckbarkeit (metallischer Geschmack) beweist die Lösung. Dass natürlich da wo Säuren vorhanden sind, die Menge des gelösten Quecksilbers steigt, liegt auf der Hand. Kochsalz löst sogar besser, als die verwendeten dünnen Säuren: (wie Kohlensäure, Milch-

säure, Buttersäure). Wahrscheinlich ist hierbei die Bildung von Oxychloriden (Hg $\begin{matrix} O & H \\ Cl & \end{matrix}$ . . . .) beteiligt.

Prinzipiell beweisen also die Versuche, dass Quecksilber allemal gelöst wird, es somit recht wohl therapeutisch verwendbar ist und es bei unsachgemässer Applikation schwere Vergiftungen hervorrufen kann.

Zum Schlusse erlaube ich mir, meinem verehrten Lehrer, Prof. Dr. KUNKEL, für die gütige Ueberweisung und Unterstützung bei Anfertigung der Arbeit, sowie Herrn Dr. FAULHABER für die geleistete Beihilfe meinen besten Dank auszusprechen.